

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Narutoshi FUKUZAWA, et al.

GAU:

SERIAL NO: NEW APPLICATION

EXAMINER:

FILED: HEREWITH

FOR: OPTICAL RECORDING MEDIUM AND OPTICAL RECORDING/REPRODUCING METHOD

REQUEST FOR PRIORITY

COMMISSIONER FOR PATENTS
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

- Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e). Application No. Date Filed
- Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

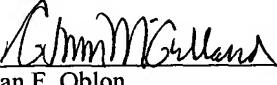
<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
Japan	2002-264973	September 11, 2002

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- are submitted herewith
- will be submitted prior to payment of the Final Fee
- were filed in prior application Serial No. filed
- were submitted to the International Bureau in PCT Application Number
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
- (B) Application Serial No.(s)
 are submitted herewith
 will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon

Registration No. 24,618

C. Irvin McClelland
Registration Number 21,124

Customer Number

22850

Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OSMMN 05/03)

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日 2002年 9月11日
Date of Application:

出願番号 特願2002-264973
Application Number:

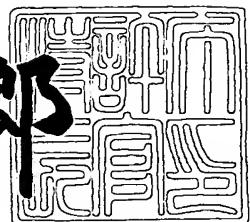
[ST. 10/C] : [JP2002-264973]

出願人 TDK株式会社
Applicant(s):

2003年 7月 9日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3055467

【書類名】 特許願
【整理番号】 04381
【提出日】 平成14年 9月11日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 G11B 7/24
【発明者】
【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内
【氏名】 福澤 成敏
【発明者】
【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内
【氏名】 洞井 高志
【発明者】
【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内
【氏名】 田家 裕
【特許出願人】
【識別番号】 000003067
【氏名又は名称】 ティーディーケイ株式会社
【代表者】 澤部 肇
【代理人】
【識別番号】 100100561
【弁理士】
【氏名又は名称】 岡田 正広
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 064002
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】	明細書 1
【物件名】	図面 1
【物件名】	要約書 1
【ブルーフの要否】	要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 光記録媒体及び光記録再生方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持基体上に、少なくとも有機化合物を主成分とする記録層と、390～420nmの波長の記録再生のためのレーザー光を透過する光透過層とをこの順で有する光記録媒体であって、

前記記録層の有機化合物は、370～425nmの範囲に屈折率n（複素屈折率の実部）の極小値n_{min}を有し、記録再生レーザー光の波長における屈折率nは1.2以下であるトリメチルシアニン系色素を含み、レーザー光を吸収して溶融又は分解し屈折率変化を生じることにより情報の記録を行うことを特徴とする光記録媒体。

【請求項2】 再生レーザー光の波長において、前記有機化合物の屈折率nは、前記溶融又は分解によって高くなる、請求項1に記載の光記録媒体。

【請求項3】 前記有機化合物の消衰係数k（複素屈折率の虚部）は、記録レーザー光の波長及び再生レーザー光の波長いずれにおいても、0.15以上である、請求項1又は2に記載の光記録媒体。

【請求項4】 前記トリメチルシアニン系色素のトリメチル鎖両端の2つの含窒素複素環のうちの一方が、ベンゾオキサゾール、チアゾリン及びチアゾールから選ばれ、他方が、ベンゾオキサゾール、ベンゾイミダゾール、インドレン、チアゾリン及びチアゾールから選ばれる、請求項1～3のうちのいずれか1項に記載の光記録媒体。

【請求項5】 前記トリメチルシアニン系色素のトリメチル鎖両端の2つの含窒素複素環は、互いに同一である、請求項1～4のうちのいずれか1項に記載の光記録媒体。

【請求項6】 前記記録層には、前記有機化合物の他に、クエンチャーが含まれている、請求項1～5のうちのいずれか1項に記載の光記録媒体。

【請求項7】 支持基体上に、少なくとも有機化合物を主成分とする記録層と、390～420nmの波長の記録再生のためのレーザー光を透過する光透過

層とをこの順で有し、前記記録層の有機化合物は、370～425nmの範囲に屈折率n（複素屈折率の実部）の極小値n_{min}を有し、記録再生レーザー光の波長における屈折率nは1.2以下であるトリメチンシアニン系色素を含み、レーザー光を吸収して溶融又は分解し屈折率変化を生じる光記録媒体に、光透過層側から390～420nmの波長の記録レーザー光を照射することにより情報を記録し、前記記録レーザー光の照射部においては、390～420nmの波長の再生レーザー光の波長における前記有機化合物の屈折率nを高くし、記録後、光透過層側から390～420nmの波長の再生レーザー光を照射して情報を再生する、光記録再生方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、記録層が有機化合物から主としてなる光記録媒体、及びこれを使用する光記録再生方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

CD-R(Compact Disc-Recordable)やDVD-R(Digital Versatile Disc-Recordable)に代表されるような記録層に有機色素を用いた追記型光情報記録媒体が広く用いられるようになっている。近赤外波長のレーザー光により記録再生可能なCD-Rは、その価格や、記録された情報を改ざんできない特性の点において市場に受け入れられた。また、映像が長時間記録できるような高記録密度化が求められ、赤外波長のレーザー光により記録再生可能なDVD-Rが、現在普及しつつある。すなわち、DVDにおいては、記録再生レーザー光の波長をCDの780nmから650nmに、光学系の開口数（以下、NAと称する。）をCDの0.45から0.6にすることにより、CDの6～8倍の記録容量（4.7GB／面）を達成し、通常のテレビジョン信号であれば2時間程度の記録が可能となっている。

【0003】

昨今、更なる高記録密度化のために、さらに記録再生レーザー光の短波長化と

、光学系の高開口数化が進み、記録再生レーザー光として青紫半導体レーザー光（波長390～420nm）を用い、NA0.76以上のレンズ系を用いるシステムにおける次世代の光記録媒体が提案されている。短波長レーザー光の使用によって光記録媒体の飛躍的な高記録密度化が期待される。

【0004】

ところで、CD-RやDVD-Rの記録層に用いられる有機色素材料としては、種々提案されているが、実用に至っている材料は、その吸収スペクトルの長波長側が記録再生レーザー光波長領域に合わせられ、長波長側において高い屈折率（ $n > 2.0$ ）と適切な消衰係数（ $0.01 < k < 0.10$ ）とが両立されているものである。記録層に記録レーザー光が照射されると、前記有機色素材料はレーザー光を吸収し、溶融又は分解し、高屈折率から低屈折率への大きな屈折率変化を伴い、記録ピットが形成され、情報が記録される。記録された情報を再生するには、記録層に再生レーザー光を照射し、記録ピットとその周囲の未記録部との間のレーザー光に対する反射率の差を利用して、情報を読み取る。

【0005】

CD-RやDVD-Rにおいては、高い反射率を有するCD-ROM(Read Only Memory)やDVD-ROMとの互換性のために高い反射率が必要とされるが、 $2 < n < 3$ の屈折率と、 $0.01 < k < 0.10$ の消衰係数を有する有機色素材料のみでは、高い反射率が得られない。そのため、レーザー光照射側から見て記録層の向う側に反射率の高い金属反射層が設けられている。このように、CD-RやDVD-Rにおいては、ROMとの互換性を保つべく高反射率及び高変調のために、記録再生レーザー光波長領域において、溶融又は分解によって高屈折率から低屈折率へ変化する有機色素材料が実用されている。

【0006】

【特許文献1】

特開2001-273672号公報

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

記録再生レーザー光として青紫半導体レーザー光（波長390～420nm）

を用いる次世代の光記録媒体においては、記録層に相変化材料を用いた書換え可能な媒体R W(Rewritable)の反射率を原理的にROMと同程度にまで高くできないという事情から、低反射率が基本的な規格として盛り込まれるようになってい。CD-RやDVD-Rのように高い反射率が必要とされないのであれば、追記型光記録媒体の記録層において、レーザー光照射による溶融又は分解によって低屈折率から高屈折率へと変化する有機色素材料を採用することも可能となる。特開2001-273672号公報には、その可能性が示唆されている。

【0008】

しかしながら、390～420nmの記録再生レーザー光波長領域において、レーザー光照射による溶融又は分解によって低屈折率から高屈折率へと変化する有機色素材料は具体的に知られていない。CD-RやDVD-Rにおける場合のように、390～420nmという領域に吸収スペクトルの長波長側を合わせるという手法も一般的に困難であると考えられる。UV吸収剤では、390～420nmという領域に吸収スペクトルの長波長側を有するものもあるが、UV吸収剤は共役系が短くすなわち分子全体が小さく、有機溶剤への溶解性が一般的に劣る。そのため、スピントに適さないこと、薄膜時に結晶化しやすいこと等の弊害が考えられる。

【0009】

そこで、本発明の目的は、記録再生レーザー光として青紫半導体レーザー光（波長390～420nm）を用いる、記録層が有機化合物から主としてなる光記録媒体を提供することにある。また、本発明の目的は、前記光記録媒体を使用する光記録再生方法を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明は、支持基体上に、少なくとも有機化合物を主成分とする記録層と、390～420nmの波長の記録再生のためのレーザー光を透過する光透過層とをこの順で有する光記録媒体であって、

前記記録層の有機化合物は、370～425nmの範囲に屈折率n（複素屈折率の実部）の極小値n_{min}を有し、記録再生レーザー光の波長における屈折率n

は1.2以下であるトリメチルシアニン系色素を含み、レーザー光を吸収して溶融又は分解し屈折率変化を生じることにより情報の記録を行うことを特徴とする光記録媒体である。

【0011】

本発明は、再生レーザー光の波長において、前記有機化合物の屈折率nは、前記溶融又は分解によって高くなる、前記の光記録媒体である。

【0012】

本発明は、前記有機化合物の消衰係数k（複素屈折率の虚部）は、記録レーザー光の波長及び再生レーザー光の波長いずれにおいても、0.15以上である、前記の光記録媒体である。

【0013】

本発明は、前記トリメチルシアニン系色素のトリメチル鎖両端の2つの含窒素複素環のうちの一方が、ベンゾオキサゾール、チアゾリン及びチアゾールから選ばれ、他方が、ベンゾオキサゾール、ベンゾイミダゾール、インドレン、チアゾリン及びチアゾールから選ばれる、前記の光記録媒体である。

【0014】

本発明は、前記トリメチルシアニン系色素のトリメチル鎖両端の2つの含窒素複素環は、互いに同一である、前記の光記録媒体である。

【0015】

本発明は、前記記録層には、前記有機化合物の他に、クエンチャーが含まれている、前記の光記録媒体である。

【0016】

本発明は、前記支持基体上にはランド及びグループが形成され、前記グループの深さは60～150nmである、前記の光記録媒体である。また、本発明は、ランド部のみを記録エリアとする、前記の光記録媒体である。

【0017】

本発明は、前記記録層上に誘電体層を有し、前記誘電体層上に前記光透過層を有する、前記の光記録媒体である。また、本発明は、前記誘電体層の記録再生レーザー光の波長における屈折率n₄（複素屈折率の実部）が2以上であり、消衰

係数 k_4 (複素屈折率の虚部) は 0.2 以下である、前記の光記録媒体である。

【0018】

本発明は、前記光透過層の厚さは、信号記録再生領域において、 $1 \mu\text{m} \sim 1.5 \mu\text{m}$ である、前記の光記録媒体である。

【0019】

また、本発明は、支持基体上に、少なくとも有機化合物を主成分とする記録層と、 $390 \sim 420 \text{ nm}$ の波長の記録再生のためのレーザー光を透過する光透過層とをこの順で有し、前記記録層の有機化合物は、 $370 \sim 425 \text{ nm}$ の範囲に屈折率 n (複素屈折率の実部) の極小値 n_{\min} を有し、記録再生レーザー光の波長における屈折率 n は 1.2 以下であるトリメチンシアニン系色素を含み、レーザー光を吸収して溶融又は分解し屈折率変化を生じる光記録媒体に、光透過層側から $390 \sim 420 \text{ nm}$ の波長の記録レーザー光を照射することにより情報を記録し、前記記録レーザー光の照射部においては、 $390 \sim 420 \text{ nm}$ の波長の再生レーザー光の波長における前記有機化合物の屈折率 n を高くし、記録後、光透過層側から $390 \sim 420 \text{ nm}$ の波長の再生レーザー光を照射して情報を再生する、光記録再生方法である。

【0020】

【発明の実施の形態】

図面を参照して、本発明の光記録媒体（以下、光ディスクと略記する）について説明する。

【0021】

図1は、本発明の光ディスクの一構成例を示す要部概略断面図である。図1において、光ディスク(1)は、支持基体(2)の情報ピットやプリグループ等の微細凹凸が形成されている側の面上に、記録層(3)、好ましくは誘電体層(4)、及び光透過層(5)をこの順で有する。光ディスク(1)は、光透過層(5)を通して記録又は再生のためのレーザー光が入射するように使用される。

【0022】

支持基体(2)は、厚さ $0.3 \sim 1.6 \text{ mm}$ 、好ましくは厚さ $0.5 \sim 1.3 \text{ mm}$ であり、記録層(3)が形成される側の面に、情報ピットや、プリグループ、ラ

ンド等の微細な凹凸が形成されている。本発明において、グループ及びランドについては、グループ(G)はレーザー光照射側(光透過層(5)側)から見て近い方の案内溝を指し、ランド(L)はグループ(G)同士の間に形成される。グループ(G)は通常、スパイラル状に形成される。

【0023】

前記グループ(G)の深さ(Gd)は、ランド(L)の最も高い所とグループ(G)の最も低い所の差で定義され、好ましくは40～150nmであり、より好ましくは60～120nmである。グループ(G)の深さ(Gd)をこのような範囲とすることによって、十分なトラッキング制御が可能となり、クロストークを抑制できる。グループ(G)の深さ(Gd)が40nm未満であると、トラック追従のために必要なトラッキングエラー信号が小さくなり、またクロストークが大きくなり、さらにウォブル信号のようなプリフォーマット信号が小さくなる傾向がある。一方、深さ(Gd)が150nmを超えると、ランド(L)及びグループ(G)の正確な形成が難しくなり、反射信号の低下や感度の低下も考えられる。

【0024】

グループ幅(Gw)は、グループ深さ(Gd)の1/2の深さ位置におけるグループの幅であり、好ましくは110～210nmであり、より好ましくは130～190nmである。グループピッチ(Gp)は、隣り合うグループ同士の間隔であり、例えば、隣り合うグループの幅(Gw)方向中心同士の間隔である。グループピッチ(Gp)は、例えば290～350nmであり、好ましくは310～330nmである。このような構成とすることによって、クロストークを抑制できる。

【0025】

本発明の光記録媒体にランド&グループ記録又はグループ記録を行ってもよいが、ランド部のみを記録エリアとするランド記録を行うことが好ましい。支持基体(2)が上述のように構成され、支持基体(2)上に有機化合物を主成分とする記録層(3)をスピンドルコート法により形成した場合には、記録層(3)はランド部の膜厚がグループ部の膜厚よりも厚くなるように形成され、ランド部において有機化合物の量が多くなる。そのため、ランド部のみを記録エリアとすることが好ましい。

【0026】

支持基体(2)としては、光学的には透明である必要はなく、ポリカーボネート樹脂、ポリメチルメタクリレート（PMMA）等のアクリル系樹脂、ポリオレフィン樹脂等の各種プラスチック材料等が使用できる。このように撓み易い材料を用いた場合に、本発明は反りの発生を抑えることができるので特に有効である。但し、ガラス、セラミックス、金属等を用いても良い。凹凸パターンは、プラスチック材料を用いる場合には、射出成形することにより作成されることが多く、プラスチック材料以外の場合には、フォトポリマー法（2P法）によって成形される。

【0027】

支持基体(2)上に、有機化合物を主成分とする記録層(3)が形成される。前記有機化合物は、370～425nmの範囲に屈折率n（複素屈折率の実部）の極小値 n_{min} を有し、記録再生レーザー光の波長における屈折率nは1.2以下で、且つ390～420nmの波長の記録レーザー光を吸収して溶融又は分解し屈折率変化を生じるトリメチルシアン系色素を含むものである。また、ここにいう主成分とは、不可避成分は除いて、記録層が前記有機化合物で構成されていることをいうが、前記特性を有する有機化合物以外の有機化合物（例えば、クエンチャー）を記録層中に含んでいてもよく、層の諸特性向上の目的で、記録層中に無機化合物を10重量%以下で含有することも可能である。

【0028】

用いられる記録レーザー光の波長領域390～420nmの屈折率n（複素屈折率の実部）を1.2以下とすることにより、記録時において、前記有機化合物は390～420nmの波長の記録レーザー光を吸収して溶融又は分解し、390～420nmの波長領域において低屈折率から高屈折率（例えば、1.45～1.65）への屈折率変化を生じる。このようにして、記録ピットが形成され、情報が記録される。再生時においては、記録ピットとその周囲の未記録部との間の390～420nmの波長の再生レーザー光に対する反射率の差を利用して、情報を読み取る。この原理に基づいて、390～420nmの記録レーザー光による記録、390～420nmの再生レーザー光による再生が行われる。より大

きな屈折率変化を生じさせるために、370～425 nmの範囲の屈折率nの極小値 n_{min} は、1.1以下が好ましく、1.0以下がより好ましい。極小値 n_{min} の下限値は、特に定められないが、通常は0.7程度である。

【0029】

また、前記有機化合物の消衰係数k（複素屈折率の虚部）は、記録レーザー光の波長及び再生レーザー光の波長いずれにおいても、0.15以上であることが好ましく、0.3以上であることがより好ましい。記録レーザー光の波長における消衰係数kが0.15以上であることにより、記録ピット形成部において記録レーザー光を適度に吸収でき、局所的に温度上昇し溶融又は分解による屈折率変化を生じやすい。記録レーザー光の波長における消衰係数kが0.15未満であると、記録レーザー光の吸収率が低下し、通常の記録パワーでの記録が困難となる。また、再生レーザー光の波長における消衰係数kが0.15以上であることにより、未記録部において所望の反射率が得られ、記録ピットと未記録部との間の反射率差を読み取りやすい。しかしながら、再生レーザー光の波長における消衰係数kが大きくなりすぎると、反射率が低下してしまうので、再生レーザー光の波長における消衰係数kは0.95以下であることが好ましい。このような観点から、前記有機化合物の消衰係数k（複素屈折率の虚部）は、記録レーザー光の波長及び再生レーザー光の波長いずれにおいても、0.3以上0.95以下が好ましく、0.4以上0.8以下がより好ましい。

【0030】

本発明において、前記有機化合物の屈折率n（複素屈折率の実部）及び消衰係数k（複素屈折率の虚部）は、薄膜状態の有機化合物の吸収スペクトルについて測定されるものである。薄膜の吸収スペクトルは、一般的には、以下のようにして得られる。吸収スペクトルを測定すべき有機化合物を適切な有機溶媒に溶解させ、得られた溶解液をスピンドル法にて、グループやピット等のないポリカーボネート平板上に、有機化合物が特定の配向性を持たぬように40～100 nm程度の膜厚となるように塗布する。スピンドル時の溶媒揮発の際に有機化合物が著しい結晶化、あるいは会合するような場合は別の溶媒を選択する。こうして作成した有機化合物薄膜付きポリカーボネート基板の透過吸収スペクトルを、分

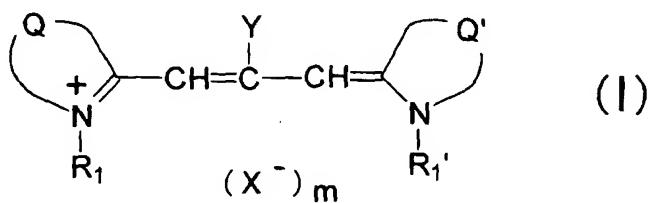
光光度計にて測定する。

【0031】

本発明において、前記有機化合物として、前記の特性を満たすようなトリメチルシアニン系色素を用いる。トリメチルシアニン系色素は、前記の特性を満たすことを条件に、次の一般式（I）で表されるものから選ばれる。

【0032】

【化1】



【0033】

一般式（I）において、Q及びQ'はそれぞれ、同一又は異なっていてもよく、含窒素複素環を形成する原子群を表し、前記含窒素複素環は縮合環であってもよく、置換基を有していてもよい。Yは、水素原子、ハロゲン原子、メチル基等の低級アルキル基、又はフェニル基を表す。R₁及びR'₁はそれぞれ、同一又は異なっていてもよく、置換基を有していてもよいアルキル基を表す。このアルキル基としては、炭素原子数1～6のアルキル基が挙げられ、炭素原子数1～4のアルキル基（メチル、エチル、プロピル、ブチル基）が好ましい。X⁻は陰イオンを表し、mは0又は1である。X⁻としては、Cl⁻、Br⁻、I⁻等のハロゲンイオン、ClO₄⁻、BF₄⁻、PF₆⁻、SbF₆⁻、SCN⁻等が挙げられる。

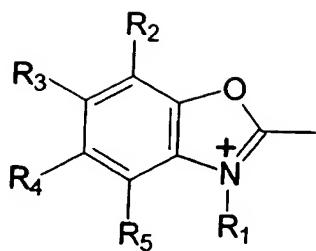
【0034】

前記一般式（I）におけるトリメチル鎖両端の含窒素複素環としては、各々次の一般式で表されるベンゾオキサゾール（A）、ベンゾイミダゾール（B）、インドレニン（C）、チアゾリン（D）、チアゾール（E）が挙げられる。なお、これらの含窒素複素環の構造式においては、便宜的にNが電荷を帯びた状態で示されている。

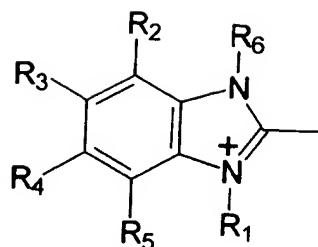
【0035】

【化2】

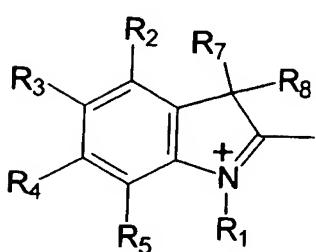
(A)



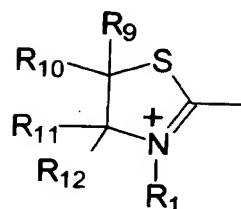
(B)



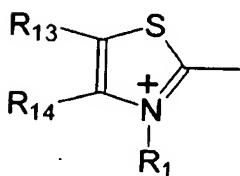
(C)



(D)



(E)



【0036】

ベンゾオキサゾールを表す式(A)において、R₁は置換基（例えばアルコキシ基）を有していてもよいアルキル基を表し、炭素原子数1～4のアルキル基（メチル、エチル、プロピル、ブチル基）が挙げられ、プロピル、ブチル基が好ましい。R₂、R₃、R₄及びR₅はそれぞれ、同一又は異なっていてもよく、水素原子、アルキル基、ニトロ基、アルコキシ基又はC1等のハロゲン原子を表す。

【0037】

ベンゾイミダゾールを表す式（B）において、R₁ は置換基を有していてもよいアルキル基を表し、炭素原子数1～4のアルキル基（メチル、エチル、プロピル、ブチル基）が挙げられ、プロピル、ブチル基が好ましい。R₆ はメチル又はエチル基を表す。R₂、R₃、R₄ 及びR₅ はそれぞれ、同一又は異なっていてもよく、水素原子、アルキル基、ニトロ基、アルコキシ基又はC₁等のハロゲン原子を表す。

【0038】

インドレニンを表す式（C）において、R₁ は置換基（例えばアルコキシ基）を有していてもよいアルキル基を表し、炭素原子数1～4のアルキル基（メチル、エチル、プロピル、ブチル基）が好ましい。R₇ 及びR₈ はそれぞれ、同一又は異なっていてもよく、メチル又はエチル基を表す。R₂、R₃、R₄ 及びR₅ はそれぞれ、同一又は異なっていてもよく、水素原子、アルキル基、ニトロ基、アルコキシ基又はC₁等のハロゲン原子を表す。

【0039】

チアゾリンを表す式（D）において、R₁ は置換基（例えばアルコキシ基）を有していてもよいアルキル基を表し、炭素原子数1～4のアルキル基（メチル、エチル、プロピル、ブチル基）が挙げられ、プロピル、ブチル基が好ましい。R₉、R₁₀、R₁₁及びR₁₂はそれぞれ、同一又は異なっていてもよく、水素原子、アルキル基、又はC₁等のハロゲン原子を表す。

【0040】

チアゾールを表す式（E）において、R₁ は置換基（例えばアルコキシ基）を有していてもよいアルキル基を表し、炭素原子数1～4のアルキル基（メチル、エチル、プロピル、ブチル基）が挙げられ、プロピル、ブチル基が好ましい。R₁₃及びR₁₄はそれぞれ、同一又は異なっていてもよく、水素原子、アルキル基、又はC₁等のハロゲン原子を表す。

【0041】

前記一般式（I）において、トリメチン鎖両端の2つの含窒素複素環のうちの一方が、ベンゾオキサゾール（A）、チアゾリン（D）及びチアゾール（E）から選ばれ、他方が、ベンゾオキサゾール（A）、ベンゾイミダゾール（B）、イ

ンドレニン（C）、チアゾリン（D）及びチアゾール（E）から選ばれる。これらのうちでも、トリメチン鎖両端の2つの含窒素複素環が互いに同一である、いわゆる対称構造のトリメチンシアニン系色素がより好ましい。すなわち、2つの含窒素複素環が共に、ベンゾオキサゾール（A）、チアゾリン（D）又はチアゾール（E）である対称構造トリメチンシアニン系色素がより好ましい。対称構造のものは、非対称構造のものに比べ、370～425nmの範囲において色素の屈折率n（複素屈折率の実部）が小さくなる傾向があり、記録の前後で大きな変調が得られやすく好ましい。また、屈折率nや消衰係数kを調整したり、溶解性を向上させたりするために、2種以上のトリメチンシアニン系色素を併用してもよい。

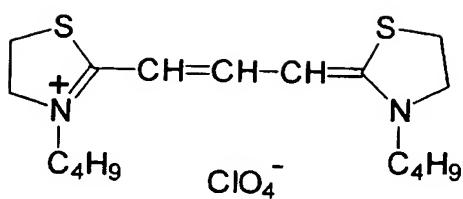
【0042】

より具体的には、以下のトリメチンシアニン系色素が例示される。

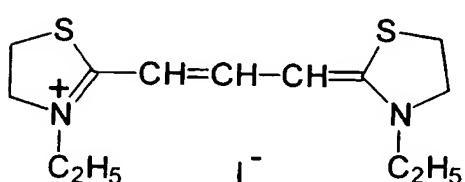
【0043】

【化3】

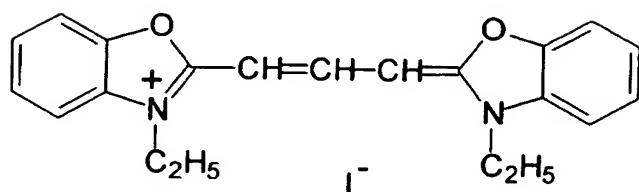
DD-1



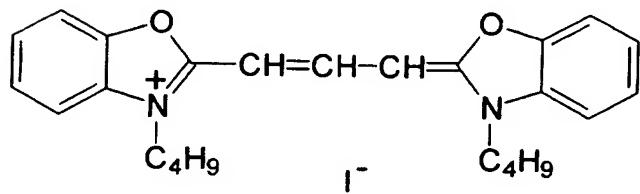
DD-2



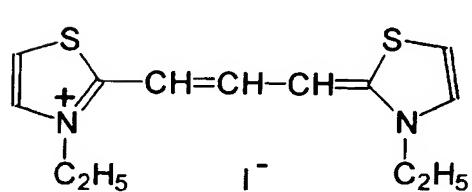
AA-1



AA-2



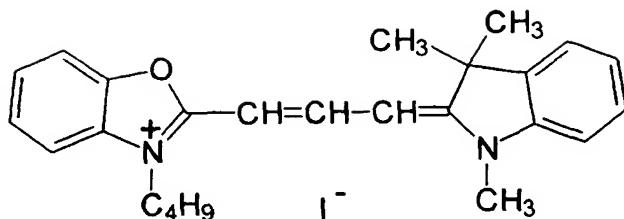
EE-1



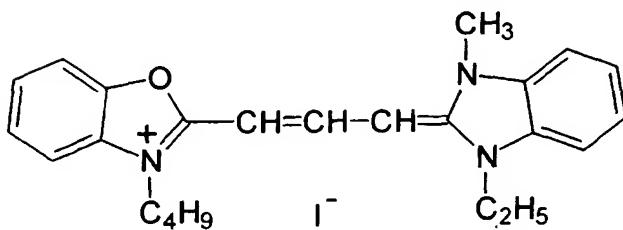
【0044】

【化4】

AC-1

 I^-

AB-1

 I^-

【0045】

これらのトリメチニシアニン系色素の中の1種を単独で又は2種以上を併用して、あるいはさらに次に説明する一重項酸素クエンチャーとの併用により、390～420 nmの範囲における色素の屈折率n（複素屈折率の実部）、消衰係数k（複素屈折率の虚部）が所望の値となるようにする。

【0046】

本発明において、記録層(3)には、前記トリメチニシアニン系色素の他に、一重項酸素クエンチャーが含まれていることも好ましい。さらに、色素カチオンと一重項酸素クエンチャーラニオンとのイオン結合体として用いることも好ましい。

【0047】

クエンチャーとしては、アセチルアセトナート系、ビスジチオ- α -ジケトン系やビスフェニルジチオール系などのビスジチオール系、チオカテコール系、サリチルアルデヒドオキシム系、チオビスフェノレート系等の金属錯体が好ましい。また、窒素のラジカルカチオンを有するアミン系化合物やヒンダードアミン等のアミン系のクエンチャーも好適である。

【0048】

結合体を構成する色素としては、インドレニン環を有するシアニン色素が、またクエンチャーとしてはビスフェニルジチオール金属錯体等の金属錯体色素が好ましい。

【0049】

なお、クエンチャーは、前記シアニン系色素と別個に添加しても、結合体の形として用いてもよいが、前記シアニン系色素の総計の1モルに対し1モル以下、特に0.05～0.8モル程度添加することが好ましい。これにより、耐光性が向上する。

【0050】

記録層(3)の形成は好ましくはスピンドルコート法により行うことができる。すなわち、前記シアニン系色素、必要に応じて一重項酸素クエンチャーなどを、適当な溶剤に溶解して塗布液を調製し、この塗布液をスピンドルコートにより支持基体(2)上に塗布し、必要に応じて塗膜を乾燥させる。また、スクリーン印刷法、ディップ法等の塗布法を用いてもよい。

【0051】

記録層形成のための上記塗布液に用いる有機溶剤としては、アルコール系、ケトン系、エステル系、エーテル系、芳香族系、フッ素系アルコール、ハロゲン化アルキル系等から、用いる色素に応じて適宜選択すればよい。2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロパノール等が適切なものとして挙げられる。

【0052】

記録層(3)の厚さは、ランド部で30～120nmの範囲にあり、好ましくは、40～80nmの範囲である。この層厚は、所望の反射率や変調度、隣接トラック、マークの熱干渉を考慮して設計するとよい。これらに影響を与えるパラメータとして、基板形状、色素の熱分解挙動や光学特性、隣接する層の光学特性や熱伝導性等がある。

【0053】

記録層(3)上には、好ましくは誘電体層(4)が形成される。誘電体層(4)は、記録層(3)の機械的、化学的保護の機能と共に、光学特性を調整する干渉層とし

ての機能を有する。誘電体層(4)は単層からなっていてもよく、複数層からなっていてもよい。

【0054】

誘電体層(4)は記録層(3)上に位置するので、390～420 nmの波長の記録再生レーザー光を透過させることが必要である。前記誘電体層の記録再生レーザー光の波長における屈折率 n_4 （複素屈折率の実部）が2以上であることが好ましい。屈折率 n_4 が2以上であると、光記録媒体の反射率を目的とする範囲（例えば15～20%）に容易に調整できるので好ましい。 n_4 の上限は特に限定されないが、390～420 nmの波長の光を透過させる現実に知られている材料としては、3程度である。また、前記誘電体層の記録再生レーザー光の波長における消衰係数 k_4 （複素屈折率の虚部）が0.2以下であることが好ましい。消衰係数 k_4 が0.2以下であると、誘電体層でのエネルギー吸収分が減り、媒体の反射率調整のマージンが広がり、又は感度が良好になるので好ましい。消衰係数 k_4 の下限は特に限定されないが、0程度である。

【0055】

誘電体層(4)は、Si、Zn、Al、Ta、Ti、Co、Zr、Pb、Ag、Zn、Sn、Ca、Ce、V、Cu、Fe、Mgから選ばれる金属のうちの少なくとも1種を含む酸化物、窒化物、硫化物、フッ化物、あるいはこれらの複合物から形成されるが、上記好ましい屈折率 n_4 及び消衰係数 k_4 の観点から、具体的な材料としては、ZnS-SiO₂、AlN、Ta₂O₃等が好ましい。ZnS-SiO₂については、SiO₂の含有率を10mol%以上40mol%以下とすることが好ましい。誘電体層を形成する方法としては、イオンビームスパッタリング法、リアクティブスパッタリング法、RFスパッタリング法といった手法が挙げられるが、記録層が損傷を受けないような方法を選択すればよい。

【0056】

誘電体層(4)の厚さは、特に限定されることなく、例えば20～150 nm程度であり、30～70 nmが好ましい。誘電体層(4)の厚さが20 nm未満となると、光透過層(5)の成分が誘電体層(4)に浸透し記録層(3)を侵す可能性がある。

り、一方、150 nmを超えると、熱伝導性が良くなり過ぎ、感度が低下する恐れがある。

【0057】

誘電体層(4) 上に、又は誘電体層(4) のない場合には記録層(3) 上に、光透過層(5) を形成する。

光透過層(5) の材料としては、光学的に透明で、使用されるレーザー光波長領域 (390～420 nm) での光学吸収や反射が少なく、複屈折が小さいことを条件として、紫外線硬化型樹脂、電子線硬化型樹脂、熱硬化型樹脂などから選択するとよく、紫外線硬化型樹脂、電子線硬化型樹脂などの活性エネルギー線硬化型樹脂が好ましい。また、無溶剤型の材料であることが好ましい。

【0058】

具体的には、紫外線（電子線）硬化性化合物やその重合用組成物から構成されることが好ましい。このようなものとしては、アクリル酸やメタクリル酸のエステル化合物、エポキシアクリレート、ウレタンアクリレートのようなアクリル系二重結合、ジアリルフタレートのようなアリル系二重結合、マレイン酸誘導体等の不飽和二重結合等の紫外線照射によって架橋あるいは重合する基を分子中に含有または導入したモノマー、オリゴマーおよびポリマー等を挙げができる。これらは多官能、特に3官能以上であることが好ましく、1種のみ用いても2種以上併用してもよい。単官能のものを含んでいてもよい。

【0059】

紫外線硬化性モノマーとしては、分子量2000未満の化合物が、オリゴマーとしては分子量2000～10000のものが好適である。これらはスチレン、エチルアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールメタクリレート、1,6-ヘキサンジグリコールジアクリレート、1,6-ヘキサンジグリコールジメタクリレート等も挙げられるが、特に好ましいものとしては、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトール（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、フェノールエチレンオキシド付加物の（メ

タ) アクリレート等が挙げられる。この他、紫外線硬化性オリゴマーとしては、オリゴエステルアクリレートやウレタンエラストマーのアクリル変性体等が挙げられる。

【0060】

また、紫外線硬化性材料としては、エポキシ樹脂および光カチオン重合触媒を含有する組成物も好適に使用される。エポキシ樹脂としては、脂環式エポキシ樹脂が好ましく、特に、分子内に2個以上のエポキシ基を有するものが好ましい。脂環式エポキシ樹脂としては、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、ビス-(3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル) アジペート、ビス-(3, 4-エポキシシクロヘキシル) アジペート、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル-5, 5-スピロ-3, 4-エポキシ) シクロヘキサン-メタージオキサン、ビス(2, 3-エポキシシクロペンチル) エーテル、ビニルシクロヘキセンジオキシド等の1種以上が好ましい。脂環式エポキシ樹脂のエポキシ当量に特に制限はないが、良好な硬化性が得られることから、60~300、特に100~200であることが好ましい。

【0061】

光カチオン重合触媒は、公知のいずれのものを用いてもよく、特に制限はない。例えば、1種以上の金属フルオロホウ酸塩および三フッ化ホウ素の錯体、ビス(ペルフルオロアルキルスルホニル) メタン金属塩、アリールジアゾニウム化合物、6A族元素の芳香族オニウム塩、5A族元素の芳香族オニウム塩、3A族~5A族元素のジカルボニルキレート、チオピリリウム塩、MF₆ アニオン(ただしMは、P、AsまたはSb) を有する6A族元素、トリアリールスルホニウム錯塩、芳香族イオドニウム錯塩、芳香族スルホニウム錯塩等を用いることができ、特に、ポリアリールスルホニウム錯塩、ハロゲン含有錯イオンの芳香族スルホニウム塩またはイオドニウム塩、3A族元素、5A族元素および6A族元素の芳香族オニウム塩の1種以上を用いることが好ましい。

【0062】

光透過層(5) に用いる活性エネルギー線硬化型樹脂としては、1, 000~10, 000 c p の粘度(25℃) を有するものが好ましい。

【0063】

誘電体層(4) 上に活性エネルギー線硬化型樹脂をスピンドルコート法により塗布し、その後、紫外線等の活性エネルギー線を照射して硬化させ、光透過層(5) とするといい。

【0064】

また、光透過層(5) として、光学的に透明で、使用されるレーザー光波長領域(390～420 nm) での光学吸収や反射が少なく、複屈折が小さいことを条件として、所望厚さのシート状の樹脂を、このシート状樹脂と同様の条件を満足する接着剤を使用して貼付して用いることも可能である。

【0065】

シートに用いられる樹脂としては、例えば、ポリカーボネート、アモルファスポリオレフィン、ポリエステル等が挙げられる。シート状の樹脂は、貼付前に、樹脂の熱変形温度に対し-20～+80℃の範囲でシートの製層時の残留応力を取り除く目的でアニール処理(熱緩和処理)が行われていてもよい。アニール処理を行わなかった場合には、光ディスクの保存時にシートの残留応力の影響で光ディスクが変形する恐れがある。なお、アニール処理は、種々公知の加熱手段(ヒーター、ホットプレート、ホットローラ、ベーク炉、電磁誘導加熱等)から工程条件などを元に適宜選択して用いればよい。

【0066】

シートの貼付に使用される接着剤は、感圧性粘着剤や紫外線硬化型樹脂等から選択すればよい。例えば、光透過層(5) の材料として説明した活性エネルギー線硬化型樹脂は、シート貼付用の接着剤として好適である。

【0067】

この場合には、誘電体層(4) 上に接着剤として活性エネルギー線硬化型樹脂をスピンドルコート法により塗布し、未硬化の樹脂層上に、前記シートを載置し、その後、紫外線等の活性エネルギー線を照射して樹脂層を硬化することにより、シートを接着し光透過層(5) とする。より具体的には、真空中(0.1気圧以下)において、前記シートを未硬化の樹脂層上に載置し、次いで、大気圧雰囲気に戻し、紫外線を照射して樹脂層を硬化させる。

【0068】

光透過層(5)の層厚 t は、一般に、ディスクスキューマージン θ （以下、スキューマージンと略記する）と記録再生レーザー光の波長 λ 、対物レンズの開口数NAとの間で相関関係があり、特開平3-225650号公報に、これらのパラメータとスキューマージンとの関係 $\theta \propto \lambda / |t \times (NA)^3|$ が示されている。

【0069】

ここで、光ディスクを実際に量産する場合、スキューを歩留まりとコストから、 0.4° として、レーザー光の短波長化、対物レンズの開口数の高NA化を考慮して、光透過層の厚さ t は、 $\lambda = 380\text{ nm}$ の場合、 $NA \geq 0.76$ の条件であれば、 $170\mu\text{m}$ 以下であれば、DVDと同等のスキューマージンが確保できる。

【0070】

一方、光透過層(5)の厚みの下限は、誘電体層(4)や記録層(3)を保護する保護機能の確保という観点から、 $1\mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。光透過層(5)にシート状の樹脂を使用した場合には、樹脂の性質から、シート厚を均一に薄くすることが困難となるため、その下限厚みを接着剤の層厚を含めて $50\mu\text{m}$ 以上とすることが好ましい。従って、より好ましい光透過層(5)の厚み t は、塗布法による場合には $1 \sim 150\mu\text{m}$ 、貼付法による場合には $50 \sim 150\mu\text{m}$ とする。

【0071】

【実施例】

以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0072】

[実施例1]

支持基体(2)として、グループが設けられた直径 120 mm 、厚さ 1.1 mm のポリカーボネート基体を用いた。図1を参照して、グループ深さ(Gd)： 85 nm 、グループ幅(Gw)： 160 nm 、グループピッチ(Gp)： 320 nm (=トラッ

クピッチ) であった。

【0073】

支持基体(2) の表面に、DD-1 として示されたシアニン色素0. 08 gを2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロパノール9. 92 gに溶解した溶液をスピニコート法により塗布し、ランド部の膜厚約60 nmの記録層(3) を形成した。

【0074】

DD-1 として示されたシアニン色素は、その薄膜の吸収スペクトルにおいて、404 nmに屈折率n（複素屈折率の実部）の極小値 $n_{min} = 0.88$ を有し、405 nmでの屈折率 $n = 0.88$ 、消衰係数k（複素屈折率の虚部）=0.46であった。

【0075】

記録層(3) 上にRFスパッタリング法によりZnS (80 mol%) - SiO₂ (20 mol%) からなる層を約50 nmの厚さで形成し、誘電体層(4) とした。屈折率 n_4 （複素屈折率の実部）は2.3、消衰係数 k_4 （複素屈折率の虚部）は0であった。

【0076】

誘電体層(4) 上に紫外線硬化型樹脂（25℃における粘度5000 cp）をスピニコート法により塗布し、紫外線を照射することにより厚さ約100 μmの光透過層(5) を形成した。このようにして、図1に示す層構成の光ディスクサンプルを作製した。

【0077】

[実施例2～4]

DD-1 として示されたシアニン色素の代わりに、DD-2 として示されたシアニン色素（実施例2）、AA-1 として示されたシアニン色素（実施例3）、又はAA-2 として示されたシアニン色素（実施例4）を用いた以外は、実施例1と同様にして光ディスクサンプルを作製した。

【0078】

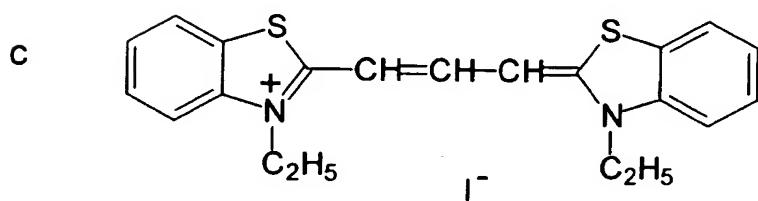
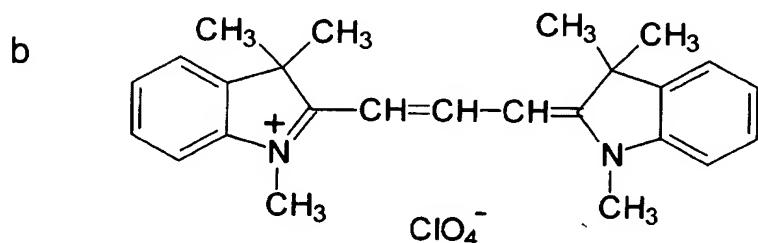
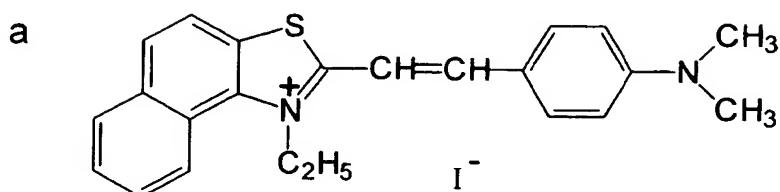
[比較例1～3]

DD-1 として示されたシアニン色素の代わりに、次に示されたシアニン色素

a (比較例 1)、シアニン色素 b (比較例 2)、又はシアニン色素 c (比較例 3) を用いた以外は、実施例 1 と同様にして光ディスクサンプルを作製した。

【0079】

【化5】



【0080】

【表1】

	シアニン	405 nmでの		極小値 n_{min} における特性		
		屈折率 n	消衰係数 k	極小値 n_{min} の波長 λ_{min} (nm)	λ_{min} での屈折率 n	λ_{min} での 消衰係数 k
実施例1	DD-1	0.88	0.46	404	0.88	0.43
実施例2	DD-2	1.20	0.93	399	1.18	0.78
実施例3	AA-1	0.95	0.51	397	0.91	0.36
実施例4	AA-2	1.07	0.15	417	0.98	0.41
比較例1	a	1.31	0.25	430	0.94	0.72
比較例2	b	1.23	0.01	453	0.78	0.38
比較例3	c	1.40	0.05	453	1.04	0.37

【0081】

実施例1～4及び比較例1～3で用いたシアニン色素の特性を表1に示す。

【0082】

[記録再生試験]

実施例1で作製された光ディスクサンプルについて次のように記録再生試験を行った。

実施例1の光ディスクサンプルを光ディスク評価装置（商品名：DDU1000、パルステック社製）にセットし、記録に用いるレーザービームの波長を青色波長域（405 nm）、対物レンズのNA（開口数）を0.85とし、このレーザービームを記録ヘッド内の集光レンズで光透過層側から光ディスクのランド部に集光して記録再生を行った。記録信号としては1, 7 RLL変調方式による信号（8T）を用い、1トラックのみ記録を行った。記録にはマルチパルス列を用い、パルス列の先頭パルス長を1Tとしたとき、最終パルスが1T、それらの間のマルチパルスが0.4Tの長さとなるように設定し（Tはクロック周期である）、記録パワー10mWで、最短ピット長0.16μm、記録線密度が、チャン

ネルビット長 $0.12\mu\text{m}/\text{bit}$ となるように情報の記録を行った。記録した情報の再生に当たっては、 0.4mW の再生パワーを用いて再生を行ったところ、良好な信号特性を得ることができた。

【0083】

実施例2～4及び比較例1～3の光ディスクサンプルについても、同様に記録再生試験を行った。実施例2～4の光ディスクサンプルではいずれも、良好な信号特性を得ることができた。一方、比較例1の光ディスクサンプルでは、記録後の変調度が小さく、充分なC/N比が得られなかった。比較例2又は3の光ディスクサンプルでは、記録のためのパワーが 1.5mW 程度必要となり、感度が非常に悪く、また記録後の変調度も小さく、充分なC/N比が得られなかった。

【0084】

【発明の効果】

本発明によれば、記録再生レーザー光として青紫半導体レーザー光（波長 $390\sim420\text{nm}$ ）を用いて、高感度及び高変調度での記録再生が行われる有機化合物記録層を有する光記録媒体が提供される。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の光ディスクの一構成例を示す要部概略断面図である。

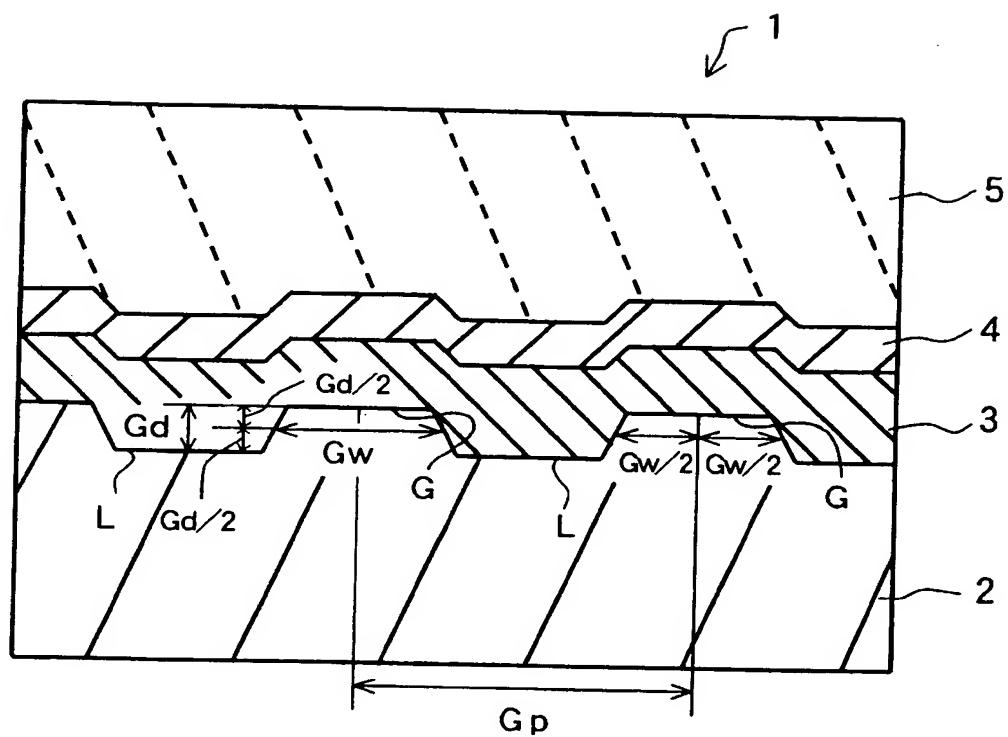
【符号の説明】

- (1) : 光ディスク
- (2) : 支持基体
- (3) : 記録層
- (4) : 誘電体層
- (5) : 光透過層

【書類名】

図面

【図1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 記録再生レーザー光として青紫半導体レーザー光（波長390～420 nm）を用いる、記録層が有機化合物から主としてなる光記録媒体を提供する。前記光記録媒体を使用する光記録再生方法を提供する。

【解決手段】 支持基体1上に、少なくとも有機化合物を主成分とする記録層3と、390～420 nmの波長の記録再生のためのレーザー光を透過する光透過層5とをこの順で有する光記録媒体であって、記録層3の有機化合物は、370～425 nmの範囲に屈折率n（複素屈折率の実部）の極小値n_{min}を有し、記録再生レーザー光の波長における屈折率nは1.2以下であるトリメチンシアニン系色素を含み、レーザー光を吸収して溶融又は分解し屈折率変化を生じることにより情報の記録を行うことを特徴とする光記録媒体1。

【選択図】 図1

特願2002-264973

出願人履歴情報

識別番号

[000003067]

1. 変更年月日

[変更理由]

住 所

氏 名

1990年 8月30日

新規登録

東京都中央区日本橋1丁目13番1号
ティーディーケイ株式会社

2. 変更年月日

[変更理由]

住 所

氏 名

2003年 5月 1日

名称変更

住所変更

東京都中央区日本橋1丁目13番1号
ティーディーケイ株式会社

3. 変更年月日

[変更理由]

住 所

氏 名

2003年 6月27日

名称変更

東京都中央区日本橋1丁目13番1号
T D K 株式会社